

L8 ANSWER 4 OF 4 CAPLUS COPYRIGHT 1998 ACS

AN 1968:88207 CAPLUS

DN 68:88207

TI Fluorescent brightening agents
IN Konishi, Kenji; Maruyama, Takeshi
PA Daito Chemical Industry Co., Ltd.
SO Jpn. Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JAXXAD
PI JP 42021010 B4 671018 Showa

AI JP 630330

DT Patent

LA Japanese

GI For diagram(s), see printed CA Issue.

AB Compds. of the formula I and their quaternary ammonium salts are optical brighteners. Thus, 5 g. .alpha.,.beta.-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl)ethylene in 50 g. ClSO₃H was heated at 130.degree. for 5 hrs. and poured onto ice. The sulfonyl chloride in 60 cc. Me₂CO was treated at 0.degree. during 7 hrs. alternately with 3 g. ethylenimine and 3 g. K₂CO₃ in 10 cc. H₂O to give 10 g. sulfonimide, which was refluxed for 2 hrs. with 8 g. piperidine in 60 cc. Me₂CO. Purification by dissoln. in dil. HCl gave I (R = Me, X = piperidino) (II), m. 226-30.degree., .lambda.max. 373 m.mu. (an AcOH soln. dild. with much H₂O; .epsilon. 4.35 .times. 104), .lambda.max. 375 m.mu. (HCONMe₂); fluorescence max. at 435 m.mu.. Quaternization of II with Me₂SO₄ in Me₂CO gave an ammonium salt, m. 215.degree. (decompn. at 270.degree.), .lambda.max. 373 m.mu. (H₂O); fluorescence max. 435 m.mu.. Similarly, the following I were prep'd. (R, X, m.p., and .lambda.max. in m.mu. given): Me, methylpiperidino, 235-7.degree., 373 (H₂O) or 375 (HCONMe₂) (methosulfate, m. 220.5.degree.); Me, morpholino, 220-6.degree., 370 (H₂O) or 373 (HCONMe₂) (methosulfate, m. 80.degree. with decompn. at 129.degree.); H, PhN(Et), -, -.

IT 28550-36-9P 28550-38-1P 28577-37-9P

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(prepn. of)

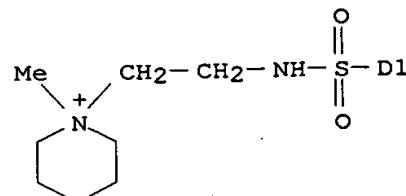
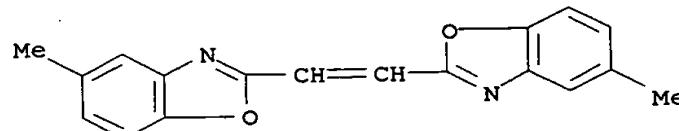
RN 28550-36-9 CAPLUS

CN Piperidinium, 1-methyl-1-[2-[5-methyl-2-[2-[5-methyl[(2-piperidinoethyl)sulfamoyl]-2-benzoxazolyl]vinyl]benzoxazolesulfonamido]ethyl], methyl sulfate (8CI) (CA INDEX NAME)

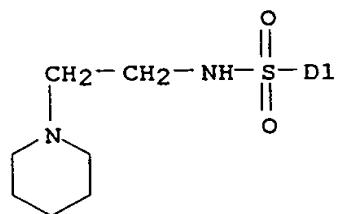
CM 1

CRN 50852-28-3
CMF C33 H45 N6 O6 S2
CCI IDS
CDES *

PAGE 1-A



PAGE 2-A



CM 2

CRN 21228-90-0
CMF C H3 O4 S

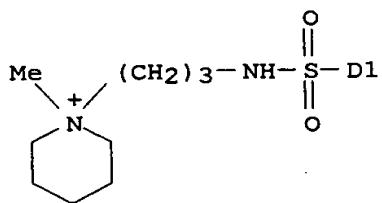
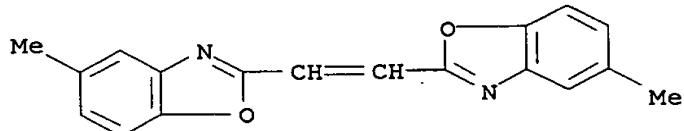
$$\text{Me}-\text{O}-\text{SO}_3^-$$

RN 28550-38-1 CAPLUS
CN Piperidinium, 1-methyl-1-[3-[5-methyl-2-[2-[5-methyl[(3-piperidinopropyl)sulfamoyl]-2-benzoxazolyl]vinyl]benzoxazolesulfamido]propyl-, methyl sulfate (8CI) (CA INDEX NAME)

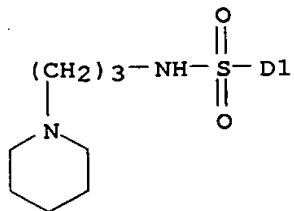
CM 1

CRN 50852-29-4
CMF C35 H49 N6 O6 S2
CCI IDS
CDES *

PAGE 1-A



PAGE 2-A



CM 2

CRN 21228-90-0
CMF C H3 O4 S

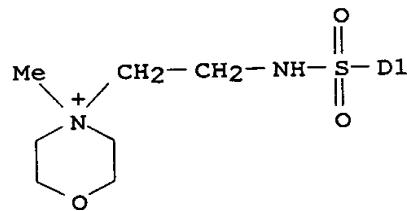
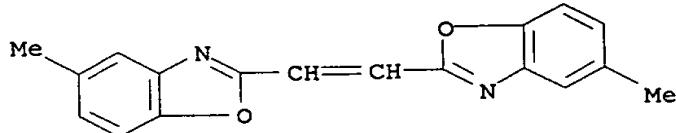
Me-O-SO₃⁻

RN 28577-37-9 CAPLUS
CN Morpholinium, 1-methyl-1-[2-[5-methyl-2-[2-[5-methyl[(2-morpholinoethyl)sulfamoyl]-2-benzoxazolyl]vinyl]benzoxazolesulfonamido]ethyl]-, methyl sulfate (8CI) (CA INDEX NAME)

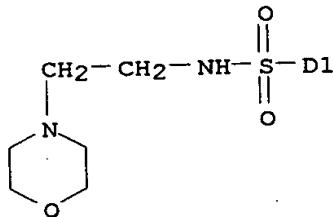
CM 1

CRN 50852-32-9
CMF C31 H41 N6 O8 S2
CCI IDS
CDES *

PAGE 1-A



PAGE 2-A



CM 2

CRN 21228-90-0
CMF C H3 O4 S

$\text{Me}-\text{O}-\text{SO}_3^-$

23 A 2
(13 C 112)
(16 E 34)

特許公報

特許出願公告
昭42-21010
公告 昭42.10.18
(全5頁)

新規なる光学的漂白剤の製造法

特 願 昭 38-16613

出 願 日 昭 38. 3. 30

発 明 者 小西謙二
西宮市松籟荘 47

同 丸山雄士
堺市大野芝 23

出 願 人 株式会社大東化学工業所
大東市大字諸福 500

代 表 者 上田宏

代 理 人 弁理士 三枝八郎 外1名

☆る同一または異なるベンゼン核またはナフタレン核
であり、低級アルキル基を核に置換基として有し
ていることもある】

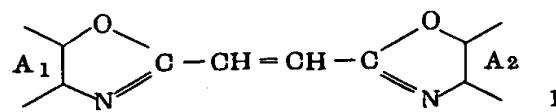
なる α ・ β -ビス[アリルオキサゾリルエチレン]をクロルスルホン化しA₁環およびA₂環のそ
れぞれに少くとも1個の-SO₂Cl基を導入し、
次で該導入物にエチレングリコールを作用させて

-SO₂Cl基を-SO₂N(CH₂)₂基となし、次にこ

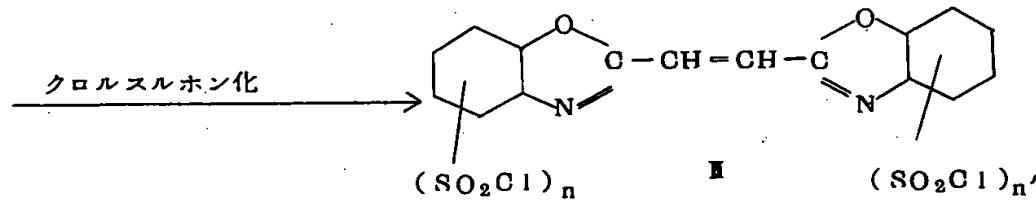
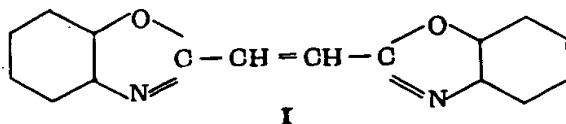
れにHN<_X
Y (ただしXがアルキル基の時Yは必
ず置換しもしくは置換しない環式脂肪族基または
芳香族基を表わし、またはHN<_X
Yが異節環状化

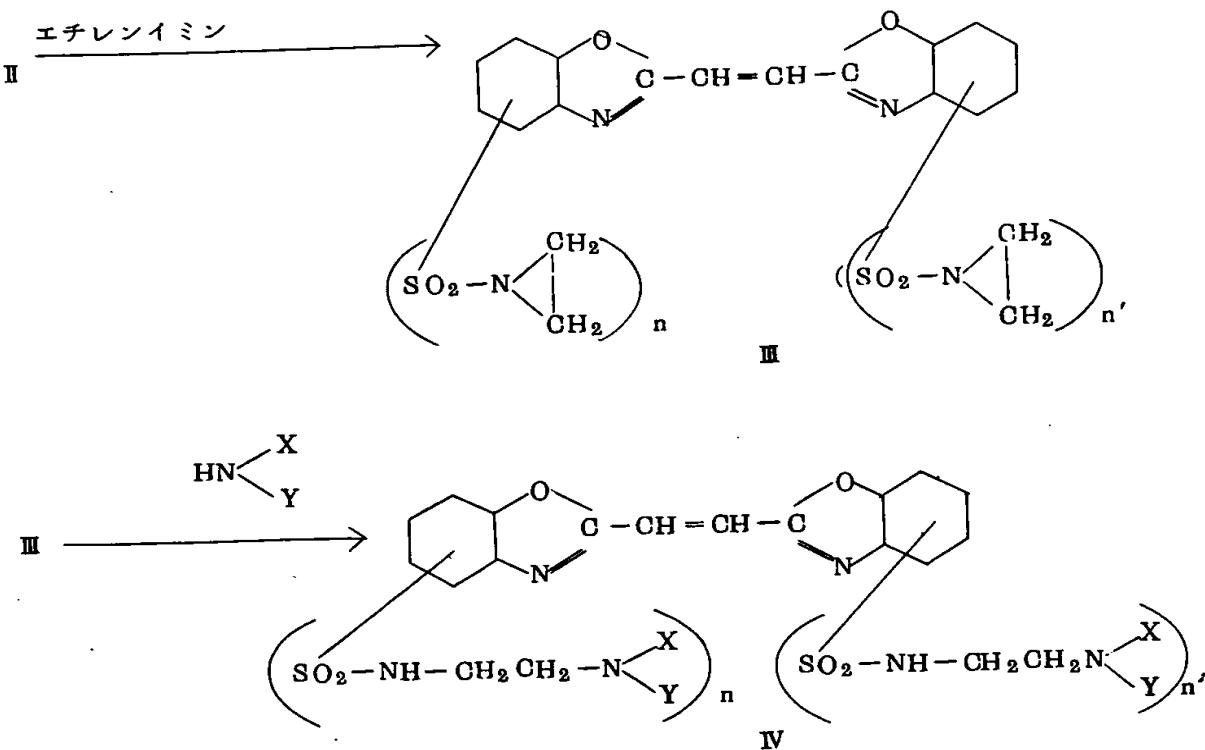
合物を形成することを表わす。即ちXおよびYの
他端が炭素以外の原子(上記式中の窒素原子の場
合を含む)を介しもしくは介さずして環を形成する
場合をも包含する]にて示される化合物を作
用せしめることを特徴とする新規なる光学的漂白剤
の製造法に係る。

即A₁およびA₂が共にベンゼン核なる場合、本
発明は次式の各工程を結合して行われる。ただし
次式中のnおよびn'は同一または相異なるものでか
つそれぞれ1またはそれよりも大なる整数を表わ
し、またXおよびYは前記のものと同一である。



[ただしA₁およびA₂はオキサゾリル環に融着す☆





本発明者の研究によれば上記一般式 I の化合物を約 5 倍重量以上望ましくは 10 倍重量以上のクロルスルホン酸中へ投入し、約 100℃以上望ましくは 120℃以上で常法のごとく数時間反応（クロルスルホン化）せしめることにより、A₁ および A₂ の各環にそれぞれ少くとも 1 個のクロルスルホニル（-SO₂Cl）基を導入した物質 II となし、この反応液を氷水中へ注入後濃過ならびに水洗して該導入物 II を分散することができた（この場合主としてクロルスルホン酸用量を増すことにより置換-SO₂Cl 基数を増加し得られる）。次に該導入物 II と当モルよりやや多量のエチレンイミンとを、水または水溶性有機溶剤（アセトン、ジオキサン等）中で炭酸カリウム、酢酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、有機アミン等の酸結合剤と共に低温で作用（脱塩酸反応）させて、II に相当するスルホニルエチレンイミド誘導体 III となし、これに上記一般式の第二級アミンを望ましくは有機溶剤中で付加反応させて、II および III に相当する目的の- $SO_2-NH-CH_2-CH_2-N(X-Y)_n'$ 基導入物 IV を収率および純度よく製造し得ることが発見された。なお上記第二級アミンとしてはエチルシクロアルキルアミン等の環式脂肪族系アミン、ピペリジン、ピペコリン、モルホリン等の異節環

状アミン類、およびエチルアニリン、N-エチル-m-トルイジン等の芳香族系アミン類のごときものが広く使用される。

本発明により得られる化合物 IV は水には溶解しないが、アセトン、アルコール、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、クロルベンゼン等の有機溶剤に溶解し得るから、これ等の有機溶剤溶液をそのまま、もしくはこれを水中に分散させた水性分散液として、あるいは公知分散剤の存在下もしくは不存在下に該化合物を水分散液として、あるいは該化合物を粉末をそのままポリビニルアセタール系、ポリアミド系またはポリエステル系その他合成繊維、成型品の増白処理に使用することができる。なかんずく該化合物 IV はその包含する

$-N(X-Y)_n'$ 基が有機または無機酸により塩を形成し、

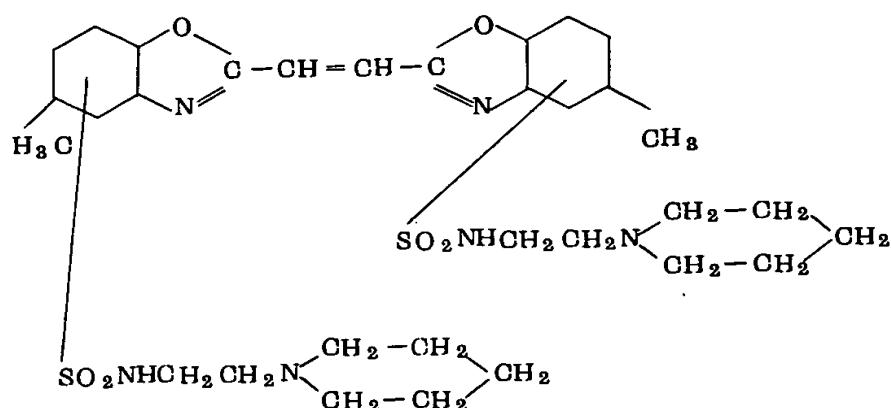
あるいはまた沃化メチル、臭化エチル、エチレンクロルヒドリン、ジメチル硫酸等により常法のごとく付加反応せられて第 4 級アンモニウム誘導体となる（このものは反応液からの単離、精製も容易である）特性を有しあつこれらの誘導体はいずれも易水溶性である為にアクリロニトリル系重合物やセルローズ系物質等を化合物 IV の塩または第 4 級誘導体の水溶液で処理することにより、前記化合物 IV 使用時よりも一層有効かつ容易に増白の

目的を達し得る特徴がある。なお上記化合物IV、その塩または第4級誘導体は被処理材料に対し2%（重量）以下用い（通常0.01%程度で充分である）、常温乃至約130℃までの適宜温度で、通常60分以内処理することにより増白の目的を達し得られる。

実施例 1

α ・ β -ビス[5-メチルベンゾオキサゾリル2]-エチレン5gをクロルスルホン酸50g中に30℃以下で溶解した後、温度を上げ130℃で5時間かきませる。反応後冷却し、これを氷中に注下して析出する沈殿は濾別、氷水で洗浄した後、デシケーター中で減圧乾燥して相当するジクロルスルホン化物IIを調製する。このジクロルスルホン化物をアセトン60cc中に加え、激しくかき

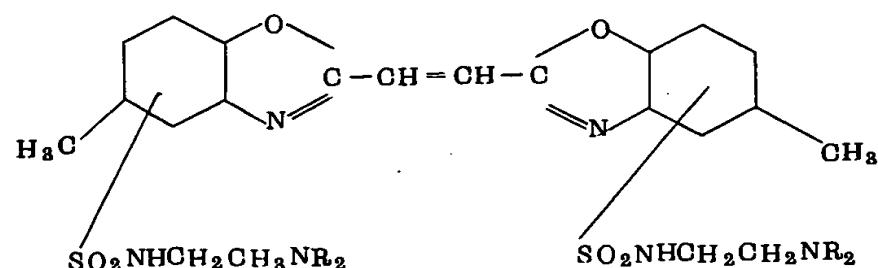
☆きませながら、エチレンイミン3gと炭酸カリウム3gを溶解した10ccの水とを0℃で交互頃滴下する（反応時間約7時間）。この反応液を氷水で希釈し、沈殿を濾別後氷水で洗浄し、デシケーター中で減圧乾燥して相当するスルホニルエチレンイミド誘導体III 10gを調製する。次にビペリジン8gをアセトン60cc中に溶解し、これへ上記誘導体III 10gを粉末にして加え、かき混ぜながら2時間煮沸した後アセトンを留去し、生成物（融点195～210℃）を希塩酸で溶解し少量の不溶物を濾別し、濾液を炭酸ナトリウムで中和して精製することにより、目的とする融点226～230℃なる次式のビペリジン誘導体IVが得られる。



同様にしてビペコリンまたはセルホリンを用いて融点それぞれ235～237℃および220～226℃なる誘導体IVを調製することができる。

上記のごく製造された本発明による新規な光*

*学的漂白剤としての α ・ β -ビス[5-メチルベンゾオキサゾリル2]-エチレン誘導体（下式）の特性データーを、参考例として挙げれば下表のごくである。



上記構造式中-NR ₂	融点 (°C)	分析値				(溶媒: 氷酢酸/ 水4ml/l)		(溶媒: DMF)		
		N 測定値	% 計算値	S 測定値	% 計算値	吸収スペクトル		螢光 スペクトル	吸収スペクトル	
						極大 波長 (mμ)	分子吸光 係数 $\epsilon \times 10^4$	極大 波長 (mμ)	分子吸光 係数 $\epsilon \times 10^4$	
<chem>-N(CH2CH2CH2)2-</chem>	226 ~ 230	12.41	12.54	9.32	9.55	373	4.35	435	375	3.97
<chem>-N(CH(CH3)CH2CH2)2-</chem>	235 ~ 237	11.72	12.03	8.85	9.17	373	4.87	435	375	4.31
<chem>-N(CH2CH2O)2-</chem>	220 ~ 226	11.86	12.46	8.96	9.49	370	4.65	435	373	3.98

上表中のビペコリン誘導体5gをアセトン40cc中に加え、ジメチル硫酸1.8gを滴下した後加熱すれば、第4級アミンのメチル硫酸塩が析出す。このようにして得られた上表各化合物からの☆

上記構造式中-NR ₂	融点 (°C)	分析値		(溶媒: 水)			
		N %		吸収スペクトル		螢光スペクトル	
		測定値	計算値	極大波長 (mμ)	分子吸光 係数 $\epsilon \times 10^4$	極大波長 (mμ)	
<chem>[CH3+-N(CH2CH2CH2)2]2+-CH3</chem>	215 (270)	8.75	9.11	373	4.57	435	
<chem>[CH3+-N(CH(CH3)CH2CH2)2]2+-CH3</chem>	220.5 (273.5)	8.51	8.84	373	4.72	435	
<chem>[CH3+-N(CH2CH2O)2]2+-CH3</chem>	80 (129)	8.49	9.07	372	4.46	435	

備考 上記の融点は、括弧外の温度で着色シンターし、次に括弧内の温度で分解することを表わす。

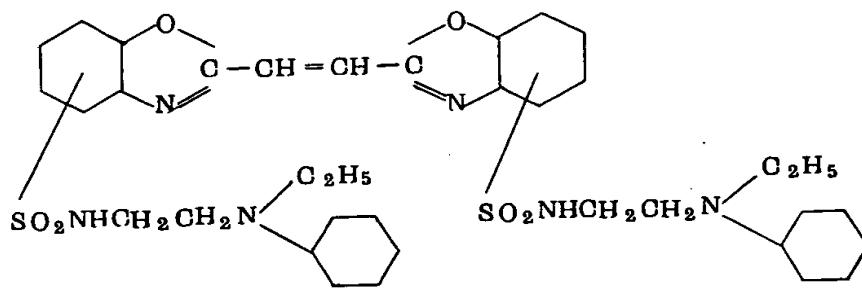
また実施例1に準じて調製したピリジン誘導体5gをアセトン40cc中に溶解し、ジメチル硫酸1.7gを滴下した後加熱する。反応後アセトンを留去して得られた精製物は、水に溶解した後塩化亜鉛を加えると複塩として得られる。

実施例 2

a. β-ビス[ベンゾオキサゾリル2]-エチレン5.5gをクロルスルホン酸44g中に30°C以下で溶解させた後温度を120°Cまで上昇せしめ、8時間同温度で攪拌して反応物を冷却し、水

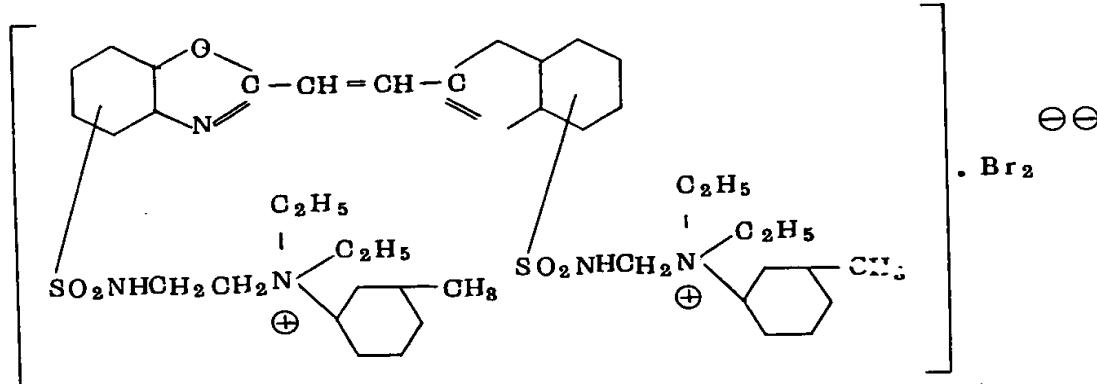
水中に注入、析出する沈殿を濾別、乾燥しジクロルスルホン化物Ⅱを調製する。このジクロルスルホン化物をジオキサン50cc中に加え激しく攪拌しあつ0℃に保持しつつ、エチレンイミン1.7gとと炭酸カリウム3gを水6ccに溶解した水溶液とを交互に加えて10時間反応せしめ、次いで減圧下にジオキサンを留去、スルホニルエチレンイミド誘導体Ⅲの結晶を分離、これにモノクロルベ☆

☆ンゼン50gを加えさらに攪拌下N-エチルアニリン9.0gを注加して80℃で2時間反応せしめ、反応終了後水蒸気蒸留でモノクロルベンゼンを留去して淡黄色粗製品IVを取得し、これを実施例1と同様に精製して目的とする次式の化合物IV11.5gを製造する。N%：測定値11.39%（計算値11.76%）。



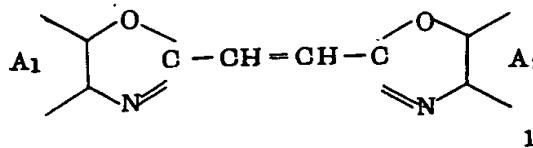
なお上記N-エチルアニリンの代りに、N-エチルメタトルイジンを用いることにより、相当する淡黄色のN-エチルメタトルイジン誘導体IV（N%：測定値11.03%、計算値11.32%）を得*

*ることが出来る。このものはさらに有機溶剤中でエチルプロマイドと反応させると、実用的に重要な下式の水溶性第4級誘導体とすることができます。



特許請求の範囲

1 一般式



（ただしA₁およびA₂はオキサゾリル環に融着する同一、または異なるベンゼン核またはナフタレン核であり、低級アルキル基を核に置換基として有していることもある）

なるα, β-ビス[アリルオキサゾリル2]エチレンをクロルスルホン化しA₁環およびA₂環のそれぞれに少くとも1個の-SO₂Cl基を導入し、

次で該導入物にエチレンイミンを作用させて

-SO₂Cl基を-SO₂N(CH₂)₂基となし、次に

これにNH^X_Y〔ただしXがアルキル基の時Yは必ず置換しもしくは置換しない環式脂肪族基または芳香族基を表わし、またはHN^X_Yが異節環状化合物を形成することを表わす。即ちXおよびYの他端が炭素以外の原子（上記式中の窒素原子の場合を含む）を介しもしくは介さずして環を形成する場合をも包含する〕にて示される化合物を作用せしめることを特徴とする新規なる光学的漂白剤の製造法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)